

Геминальные системы. Сообщение 64.* *N*-Алкокси-*N*-хлормочевины и *N,N*-диалкоксимочевины

В. Г. Штамбург,^{а*} Р. Г. Костяновский,^б А. В. Цыганков,^в В. В. Штамбург,^а
О. В. Шишкин,^г Р. И. Зубатюк,^г А. В. Мазепа,^д С. В. Кравченко^е

^аУкраинский государственный химико-технологический университет,
Украина, 49005 Днепрпетровск, ул. Гагарина, 8.
Факс: (056) 473397. E-mail: stamburg@gmail.com

^бИнститут химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4.
Факс: (495) 938 2156. E-mail: kost@chph.ras.ru

^вКировоградская летная академия Национального авиационного университета,
Украина, 25005 Кировоград, ул. Добровольского, 1.
E-mail: geminalsystems@gmail.com

^гИнститут монокристаллов Национальной академии наук Украины,
Украина, 61001 Харьков, ул. Ленина, 60.
E-mail: shishkin@xray.isc.kharkov.com

^дФизико-химический институт им. А. В. Богатского Национальной академии наук Украины,
Украина, 65080 Одесса, ул. Люстдорфская дорога, 86.
E-mail: almazera@rambler.ru

^еДнепропетровский государственный аграрный университет,
Украина, 49600 Днепрпетровск, ул. Ворошилова, 25.
E-mail: svtailor@ukr.net

Изучена молекулярная и кристаллическая структура *N*-алкокси-*N*-хлормочевин и *N,N*-диалкоксимочевин, а также *N*-алкоксимочевин в качестве эталонов сравнения. В *N*-алкокси-*N*-хлормочевинах наблюдается удлинение связи N—Cl и укорочение связи N—O(Alk) под действием аномерного эффекта $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$. Алкоголиз *N*-алкокси-*N*-хлорпроизводных мочевины, *N*-арилмочевин и карбаматов в присутствии трифторацетата серебра приводит к стерически затрудненным *N,N*-диалкоксимочевинам, *N,N*-диалкокси-*N*-арилмочевинам и *N,N*-диалкоксикарбаматам соответственно.

Ключевые слова: *N*-алкокси-*N*-хлормочевины, аномерный эффект, *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевины, *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматы, алкоголиз, мочевины, карбаматы.

«Аномерные» амиды, имеющие у атома азота два электроотрицательных гетероатома, обладают особым комплексом структурных и химических свойств^{2–13}. Одним из таких наиболее распространенных гетероатомов является атом кислорода *N*-алкоксигруппы^{1–13}. Оптимизация распределения электронной плотности σ -связей N—X и N—OR в *N*-X-*N*-алкоксиамидах (X = Cl, OC(O)R, OR') приводит к повышению sp^3 -характера амидного атома азота^{2–13}. Возникающая таким образом пирамидальность атома азота стерически благоприятствует реализации орбитального взаимодействия («аномерного эффекта»²) $n_{O(R)} \rightarrow \sigma^*_{N-X}$, которое приводит к дестабилизации связи N—X, что способствует либо ее гомолизу^{2,6,12,14}, либо нуклеофильному замещению у амидного атома азота^{2–13,15–18}. Алкоголизом *N*-алкокси-*N*-хлормочевин получены *N,N*-диалкоксимочевины^{15–18}, из *N*-алкокси-*N*-хлор-

бензамидов синтезированы *N*-алкокси-*N*-ацилоксибензамиды^{2–5,18}. Было показано, что при взаимодействии с карбоксилатами натрия и калия *N*-алкокси-*N*-хлормочевины селективно превращаются в *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевины^{18–21}, а *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматы — в *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматы^{18,20,22}. Алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевин при комнатной температуре первичными и вторичными спиртами селективно приводит к *N,N*-диалкоксимочевинам, а алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматов первичными спиртами позволяет получить ранее неизвестные *N,N*-диалкоксикарбаматы^{18,22}.

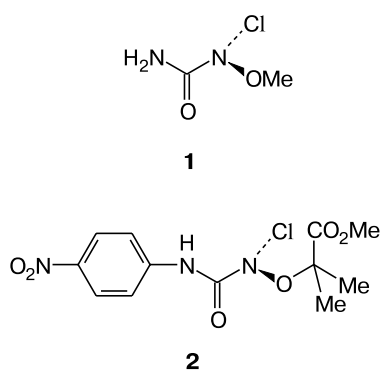
До последнего времени пирамидальность амидного атома азота была строго доказана с помощью РСА только для *N*-алкокси-*N*-ацилоксибензамидов¹⁰, и лишь недавно она была установлена и для *N,N*-диалкоксибензамидов¹³.

В связи с этим в настоящей работе изучено строение *N*-алкокси-*N*-хлормочевин и *N,N*-диалкокси-

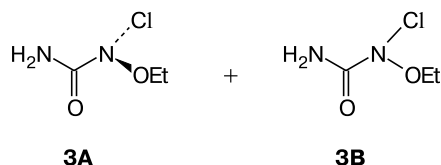
* Сообщение 63 см. лит.¹

чевин и более подробно рассмотрены реакции нуклеофильного замещения в условиях алкоголиза группы X в *N*-X-*N*-алкоксимочевинах (X = Cl, OC(O)R) и *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматах.*

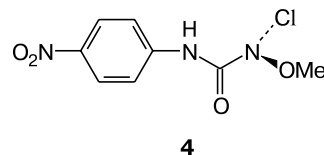
Изучение методом РСА строения *N*-метокси-*N*-хлормочевины (**1**) и *N*-алкокси-*N'*-4-нитрофенил-*N*-хлормочевины (**2**), полученных хлорированием соответствующих *NH*-*N*-алкоксимочевин с помощью Bu^tOCl, показало, что в обоих соединениях атом азота геминальной системы O—N—Cl имеет пирамидальную конфигурацию²³, т.е. находится в состоянии sp³-гибридизации. Сумма валентных углов у данного атома азота (Σβ) составляет 328.6° (**1**) и 325.8° (**2**). Второй атом азота имеет плоско-тригональную конфигурацию.



В кристаллической структуре *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **3** (см. лит.²⁵) наблюдалась разупорядоченность молекул вследствие инверсии атома азота геминальной системы O—N—Cl. Два существующих в кристалле изомера **3A** и **3B** (относительная заселенность 88.5 и 11.5%) различались степенью пирамидальности атома азота (Σβ 328.9 и 350.5° соответственно). В результате в двух изомерах также заметно различаются длины связей N—Cl (табл. 1).



Аналогичная разупорядоченность вследствие инверсии атома азота наблюдается также в структуре *N*-метокси-*N'*-4-нитрофенил-*N*-хлормочевины **4** (см. лит.²⁶, рис. 1, табл. 1 и 2). В независимой части элементарной ячейки содержатся шесть молекул (**A—F**) соединения **4**.



Молекулы **E** и **F** разупорядочены по двум положениям 1 и 2 вследствие инверсии атома азота N(1) с относительными заселенностями 60 : 40%. Атом азота N(1) имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию. Сумма валентных углов, центрированных на атоме, составляет 329.3(7)—332.4(7)° в разупорядоченных молекулах **A—D** и 327(2)—335(1)° в разупорядоченных молекулах **E—F**, отклонения атома N(1) от плоскости связанных с ним атомов составляет 0.469(4)—0.497(3) Å в молекулах **A—D** и 0.438(7)—0.52(1) Å в молекулах **E—F**. Неподделенная пара электронов (НЭП) атома N(1) ориентирована практически перпендикулярно карбамоильному фрагменту (абсолютные значения торсионных углов lp(N(1))—N(1)—C(1)—N(2) составляют 92—99° в молекулах **A—D** и 67—84° в молекулах **E—F**, где lp(N(1)) — идеализированное положение НЭП атома N(1)). Такая ориентация НЭП атома N(1), кроме n—π-сопряжения, дополнительно стабилизирована образованием

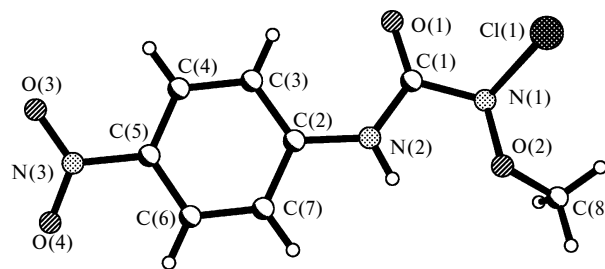


Рис. 1. Структура *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевины (**4**).

Таблица 1. Характеристичные длины связей (*d*) в *N*-алкокси-*N*-хлормочевинах **1—4** и в *N*-метоксимочевине (**6**)

| Соединение | <i>d</i> /Å | | | |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---|
| | N(1)—C(=O) | N(2)—C(=O) | N—Cl | N—OMe(Alk) |
| 1 ²³ | 1.4429(15) | 1.3202(16) | 1.7563(11) | 1.3984(13) |
| 2 ²³ | 1.4719(8) | 1.3536(8) | 1.7572(5) | 1.4204(7) (CMe ₂ CO ₂ Me) |
| 3A ²⁵ | 1.447(1) | 1.324(1) | 1.757(1) | 1.383(1)(OEt) |
| 3B ²⁵ | 1.447(1) | 1.324(1) | 1.670(3) | 1.318(7)(OEt) |
| 4 | 1.440(5)—1.447(5) | 1.340(5)—1.350(4) | 1.740(4)—1.751(3) | 1.389(4)—1.401(4) |
| 6 | 1.367(3) | 1.322(3) | — | 1.411(2) |

* Предварительные сообщения см. лит.^{20,21,23,24}.

Таблица 2. Межмолекулярные водородные связи и углы в *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевине (**4**)

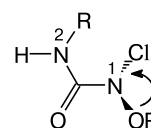
| D—H...A | Связанные молекулы [операция симметрии] | <i>d</i> (H...A) /Å | D—H...A /град |
|----------------|---|------------------------|------------------|
| N(2)—H...O(1) | B...D [1 - <i>x</i> , 1 - <i>y</i> , - <i>z</i>] | 2.38 | 148 |
| | D...A [-0.5 + <i>x</i> , 0.5 - <i>y</i> , -0.5 + <i>z</i>] | 2.38 | 154 |
| | E...C [1 - <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i>] | 2.17 | 161 |
| | F...B [1 - <i>x</i> , 1 - <i>y</i> , - <i>z</i>] | 2.22 | 166 |
| C(8)—H...O(4) | A...C [2 - <i>x</i> , 1 - <i>y</i> , 1 - <i>z</i>] | 2.49 | 148 |
| | B...C [1 - <i>x</i> , 1 - <i>y</i> , - <i>z</i>] | 2.49 | 165 |
| C(3)—H...O(4) | D...E | 2.47 | 125 |
| C(4)—H...O(3) | A...D [2.5 - <i>x</i> , 0.5 - <i>y</i> , 0.5 - <i>z</i>] | 2.49 | 128 |
| C(4)—H...O(1) | E...F1 [2 - <i>x</i> , 1 - <i>y</i> , - <i>z</i>] | 2.44 | 143 |
| C(6)—H...O(3) | F...E | 2.49 | 127 |
| C(8)—H...O(3) | C...B [0.5 - <i>x</i> , -0.5 + <i>y</i> , 0.5 - <i>z</i>] | 2.55 | 152 |
| | E...E [-0.5 + <i>x</i> , 0.5 - <i>y</i> , -0.5 + <i>z</i>] | 2.45 | 151 |
| C(7)—H...O(1) | C...E [-0.5 + <i>x</i> , 0.5 - <i>y</i> , 0.5 + <i>z</i>] | 2.42 | 149 |
| | D...A [-0.5 + <i>x</i> , 0.5 - <i>y</i> , -0.5 + <i>z</i>] | 2.57 | 136 |
| C(8)—H...O(1) | E...C [1 - <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i>] | 2.60 | 125 |
| C(7)—H...Cl(1) | D...A [-0.5 + <i>x</i> , 0.5 - <i>y</i> , -0.5 + <i>z</i>] | 2.75 | 154 |

внутримолекулярной водородной связи N(2)—H...O(2) (в молекулах **A—D**: H...O 2.04—2.10 Å, N—H...O 109—112°; в молекулах **E—F**: H...O 2.12—2.34 Å, N—H...O 100—108°). Метильная группа имеет *sc*-ориентацию относительно НЭП атома N(1) (абсолютные значения торсионных углов lp(N(1))—N(1)—O(2)—C(8) 31—36° в молекулах **A—D** и 28—37° в молекулах **E—F**). Во всех молекулах карбамоильный фрагмент плоский (абсолютные значения торсионных углов O(1)—C(1)—N(2)—C(2) 0.9(6)—5.4(6)°). В молекулах **A—D** и в положении 1 молекулы **F** бензольное кольцо лежит практически в этой плоскости (абсолютные значения торсионных углов C(1)—N(2)—C(2)—C(3) 4.2(7)—12.3(6)°, а в молекулах **D** и **F2** немного отклоняются от нее (соответствующие абсолютные значения торсионных углов 27.7(9)—30.8(5)°). Копланарная ориентация этих фрагментов стабилизируется образованием в молекулах **A—D** и **F1** внутримолекулярной водородной связи C(3)—H...O(1) (H...O 2.14—2.29 Å, C—H...O 120—123°). В молекулах **E** и **F2** это взаимодействие заметно слабее и может быть классифицировано как аттрактивный контакт (H...O 2.43—2.46 Å, C—H...O 111—114°). Нитрогруппа находится практически в плоскости бензольного кольца (абсолютные значения торсионных углов C(4)—C(5)—N(3)—O(3) 2.7(5)—12.5(5)°).

В кристалле молекулы связаны между собой водородными связями (см. табл. 2).

В *N*-алкокси-*N*-хлормочевинах **1—4** наблюдается неэквивалентность связей N(1)—C(1) и N(2)—C(1): первая удлинена, а вторая — укорочена по сравнению с длинами связей N—C в мочеине (1.350(1) Å)²⁷ и в амидах¹³ (1.359 Å). Это свидетельствует в пользу того, что *sp*³-гибридизованный атом азота N(1) группы Cl—N—O сопрягается со связью C=O карбамоильной группы в меньшей степени, чем *sp*²-гибридизованный атом азота N(2) групп NH₂ и NHAг. Связь N—Cl в *N*-алкокси-*N*-хлормочевинах **1, 2, 4** уд-

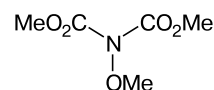
линена по сравнению с расчетной длиной связи N—Cl в *N*-хлорформамиде (1.735 Å)², длиной связи N—Cl в замещенных *N*-хлор-*N*-фенилацетидами (1.71—1.72 Å)²⁸, *N*-хлоримидах (1.676—1.691 Å)^{29–31}.



1—4

R = H (**1**), Ar (**2—4**)

Данное удлинение связи N—Cl в *N*-алкокси-*N*-хлормочевинах **1, 2, 4** свидетельствует о ее дестабилизации, способствующей нуклеофильному замещению атома хлора, и, вероятно, обусловлено действием аномерного эффекта $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$ ^{2,8,9,15}. Это также подтверждается близостью длины связи N—ОМе атома азота N(1) пирамидальной конфигурации в соединениях **1** и **4** (см. табл. 1) к длине связи N—ОМе (1.396(1) Å) в *N*-метоксиимиде **5**, атом азота которого имеет полностью планарную конфигурацию, т.е. находится в состоянии *sp*²-гибридизации²⁵. Такое укорочение связи N—ОМе в *N*-метокси-*N*-хлормочевинах **1** и **4** объясняется доминированием аномерного эффекта $n_{O(Me)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$ в этих соединениях.

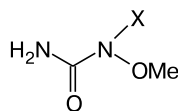


5

Ранее было показано, что природа *N*-алкоксигруппы в *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевинах существенно влияет на степень пирамидальности атома азота в геминальной системе O—N—O²⁵. Поэтому влияние

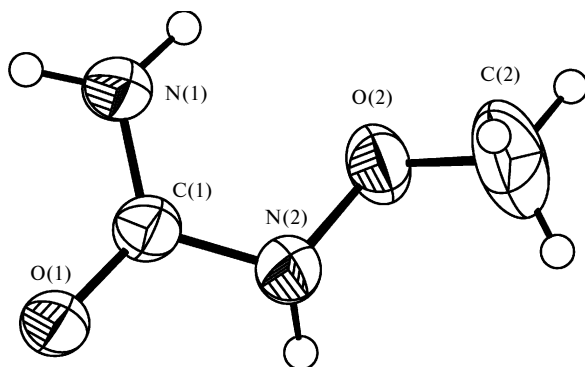
природы заместителя X в *N*-X-*N*-алкоксимочевинах на строение молекулы корректно рассматривать для одной и той же *N*-алкоксигруппы.

В случае семейства *N*-X-*N*-метоксимочевин (X = Cl (1)²³, H (6), OAc (7)²⁵, OMe (8)²¹, OP^{*i*} (9), OBu^{*t*} (10)) в качестве эталона сравнения была взята незамещенная *N*-метоксимочевина 6, структура которой была изучена методом РСА (рис. 2, см. табл. 1 и 3).



6–10

N-Ацетокси-*N*-метоксимочевина (7) была синтезирована взаимодействием *N*-метокси-*N*-хлормочевины (1) с AcONa (см. лит.²³), *N,N*-диметоксимочевина (8) — метанолизом как *N*-метокси-*N*-хлормочевины (1) (см. лит.²³), так и *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины (7) (см. лит.^{21,25}). *N*-Изопропокси-*N*-метоксимочевина (9) и *N*-*tert*-бутилокси-*N*-метоксимочевина (10) получены алкоголизом *N*-метокси-*N*-хлормочевины (1) соответствующим спиртом в присутствии CF₃CO₂Ag (схема 1). Строение *N,N*-диалкоксимочевин 9 и 10 также изучено методом РСА (рис. 3 и 4, табл. 3).

Рис. 2. Структура *N*-метоксимочевины (6).

Найдено, что алкоголиз *N*-алкокси-*N*-хлормочевины в присутствии CF₃CO₂Ag, протекающий, предположительно, по S_N1-механизму, оказался удобным путем синтеза труднодоступных *N,N*-диалкоксимочевины 9 и 10. Альтернативные возможные пути получе-

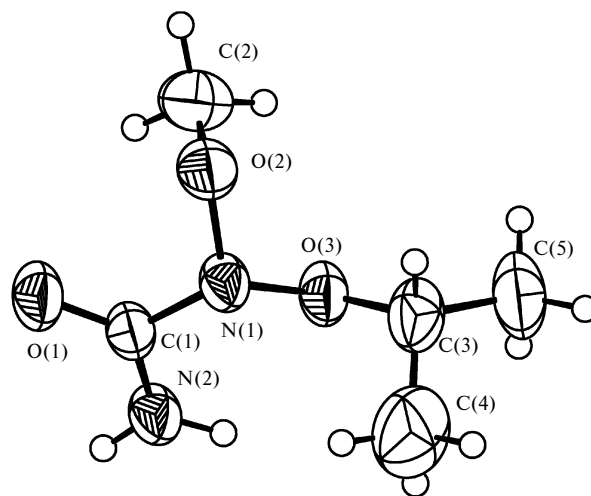
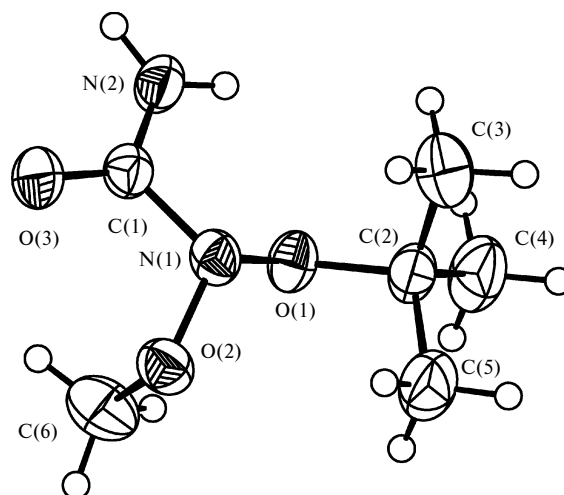
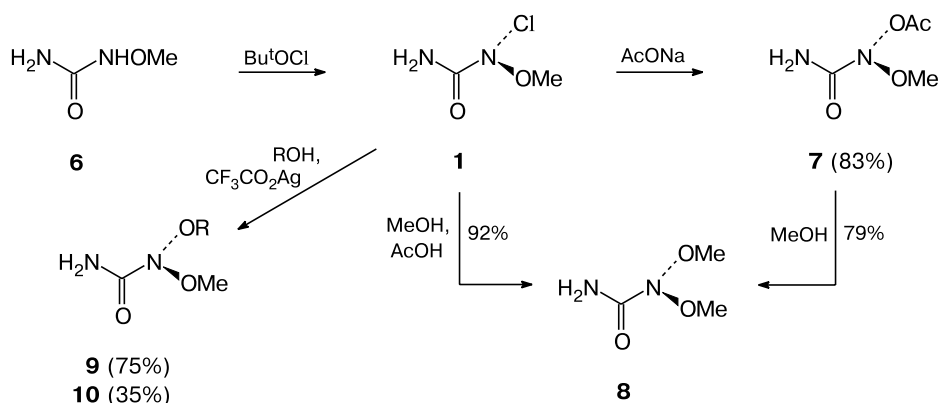
Рис. 3. Структура *N*-изопропокси-*N*-метоксимочевины (9).Рис. 4. Структура *N*-*tert*-бутокси-*N*-метоксимочевины (10).

Схема 1



R = Pr^{*i*} (9), Bu^{*t*} (10)

Таблица 3. Некоторые структурные параметры *N*-метоксимочевин (6) и *N*-X-*N*-метоксимочевин 1, 7–10

| Соединение | X | $\Sigma\beta_{N(1)}/\text{град}$ | $d/\text{\AA}$ | | | | $\nu_{C=O}/\text{см}^{-1}$ |
|-----------------|------------------|----------------------------------|--|-------------------------|-------------------------|------------|----------------------------|
| | | | N—OMe | N _{sp3} —C(=O) | N _{sp2} —C(=O) | C=O | |
| 1 ²³ | Cl | 329.0(2) | 1.3984(13) | 1.4429(15) | 1.3202(16) | 1.2264(15) | 1710 |
| 6 | H | 338.0 | 1.411(2) | 1.367(3) | 1.322(3) | 1.244(2) | 1685 |
| 7 ²⁵ | OAc | 332.1(1) | 1.401(2) | 1.445(2) | 1.317(2) | 1.2324(16) | 1708 |
| 8 ²¹ | OMe | 331.8(2) | 1.397(2), 1.401(2) | 1.438(2) | 1.320(3) | 1.220(2) | 1720 |
| 9 | OPr ⁱ | 332.0(6) | 1.401(3), 1.408(3) | 1.449(3) | 1.304(4) | 1.217(4) | — |
| 10 | OBu ^t | 331.6(2) | 1.406(2), 1.408(2) (Bu ^t) | 1.438(3) | 1.322(3) | 1.217(2) | 1712 |

ния *N,N*-диалкоксимочевин **9** и **10** оказались неэффективны. *N*-Алкокси-*N*-хлормочевин¹⁷ и *N*-алкокси-*N*-ацетоксимочевин¹⁸ не подвергаются *тем*-бутанолизу, вероятно, из-за стерических препятствий для нуклеофильного замещения у атома азота по S_N2-механизму¹⁸. Взаимодействие *N*-метокси-*N*-хлормочевин **1** с раствором AcONa в изопропиловом спирте приводит к образованию *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевин **7**, которая устойчива к изопропанолу при комнатной температуре (схема 2). Однако при этанолизе *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевин **7** в присутствии AcONa образуется *N*-метокси-*N*-этоксимочевин (**11**). В то же время *N*-ацетокси-*N*-бутилоксимочевин (**12**) подвергается изопропанолу при комнатной температуре с образованием *N*-*n*-бутилокси-*N*-изопропоксимочевин (**13**).

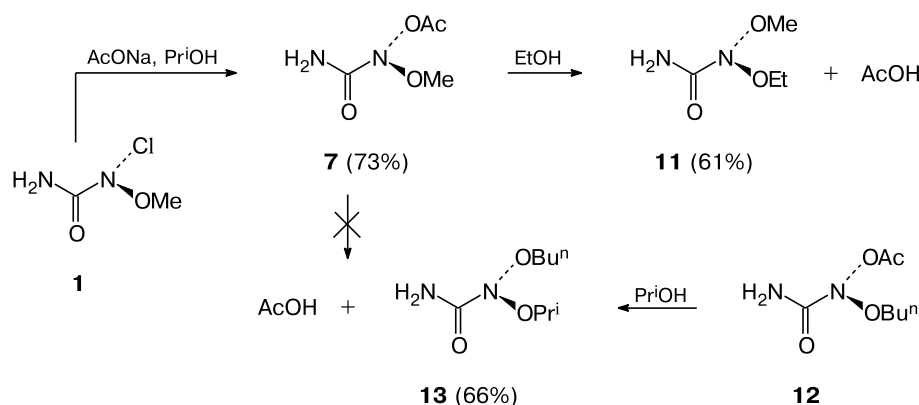
Можно предположить, что в *N*-ацетокси-*N*-бутилоксимочевине (**12**) атом азота геминальной системы O—N—O имеет большую степень пирамидальности по сравнению со степенью пирамидальности атома азота в *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевине (**7**). Это способствует большей дестабилизации связи N—OAc вследствие аномального эффекта $n_{O(Bu)} \rightarrow \sigma^*_{N-OAc}$ и наблюдаемой большей чувствительности *N*-ацетокси-*N*-бутилоксимочевин (**12**) к изопропанолу.

В молекуле *N*-метоксимочевин (**6**), исходя из уточненных координат атомов водорода (которые согласуются также с геометрией межмолекулярных водородных связей), атом азота N(2) (группа NHOMe)

имеет почти планарную конфигурацию, $\Sigma\beta = 338^\circ$, конфигурация атома N(1) (группа NH₂) также близка к планарной ($\Sigma\beta = 357^\circ$). Связь C(2)—O(2) метоксигруппы ориентирована в направлении НЭП атома азота N(2) (торсионный угол C(2)—O(2)—N(2)—lpN(2) составляет 23°), а карбамоильный заместитель ориентирован практически перпендикулярно ей (торсионный угол N(1)—C(1)—N(2)—lpN(2) 96°). Для *N*-метоксимочевин (**6**) наблюдается образование в кристалле межмолекулярных водородных связей N(1)—H(1a).....O(1)ⁱ [*i*: 1 + *x*, *y*, *z*] (H...O 2.26(3) Å, N—H...O $138(2)^\circ$), N(1)—H(1b).....O(1)ⁱⁱ [*ii*: -*x*, 2 - *y*, -*z*] (H...O 2.09(3) Å, N—H...O $169(3)^\circ$) и N(2)—H(2).....O(1)ⁱⁱⁱ [*iii*: -*x*, 1 - *y*, -*z*] (H...O 2.11(3) Å, N—H...O $174(2)^\circ$), которые связывают молекулы в слои, параллельные плоскости (0 0 1).

Строение *N*-изопропокси-*N*-метоксимочевин (**9**) аналогично строению исследованной ранее *N,N*-диметоксимочевин (**8**)²¹. Атом азота N(1) имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию, $\Sigma\beta = 332.0(6)^\circ$, отклонение от плоскости связанных с ним атомов $h_N = 0.444(2)$ Å. Конформация соединения **9** близка к конформации *N,N*-диметоксимочевин **8** (см. лит.²¹). Метильная и изопропильная группы имеют соответственно *ap*- и *sp*-ориентацию относительно НЭП N(1) (торсионный угол lpN(1)—N(1)—O(2)—C(2) составляет 178° , а торсионный угол lpN(1)—N(1)—O(3)—C(3) равен -25°). Карбамоильная группа ориентирована практически перпендикулярно

Схема 2



к НЭП N(1) (торсионный угол $\text{lpN}(1) - \text{N}(1) - \text{C}(1) - \text{O}(1) = 86^\circ$). Такая конформация дополнительно стабилизирована аттрактивным внутримолекулярным контактом $\text{H}(2b) \cdots \text{O}(2)$ 2.27 Å. Изопропильная группа находится в заторможенной конформации относительно связи $\text{N}(1) - \text{O}(3)$ (торсионный угол $\text{N}(1) - \text{O}(3) - \text{C}(3) - \text{H}(3) = -48^\circ$). В кристалле молекулы мочевины **9** связаны в двойные цепочки вдоль оси *a* водородными связями $\text{N}(2) - \text{H}(2a) \cdots \text{O}(1)^i$ [*i*: $1/2 + x, -1/2 - y, -z$] ($\text{H} \cdots \text{O}$ 2.10(3) Å, $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ 169(4)°) и $\text{N}(2) - \text{H}(2b) \cdots \text{O}(2)^{ii}$ [*ii*: $1 + x, y, z$] ($\text{H} \cdots \text{O}$ 2.25(4) Å, $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ 162(3)°).

В *N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксимочевине (**10**) атом азота N(1) (геминальная система $\text{O} - \text{N} - \text{O}$) также имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию. Для атома N(1) $\Sigma\beta = 331.6(2)^\circ$ отклонение от плоскости связанных с ним атомов (h_N) равно 0.447(2) Å. Конформация мочевины **10** близка к конформации мочевины **9**. Метильная и *трет*-бутильная группы имеют соответственно *ар*- и *сп*-ориентации относительно НЭП атома N(1) (торсионный угол $\text{lpN}(1) - \text{N}(1) - \text{O}(1) - \text{C}(1)$ составляет -178° , торсионный угол $\text{lpN}(1) - \text{N}(1) - \text{O}(2) - \text{C}(6)$ равен 19°). Карбамоильная группа ориентирована практически перпендикулярно к НЭП атома N(1) (торсионный угол $\text{lpN}(1) - \text{N}(1) - \text{C}(1) - \text{O}(3)$ составляет -83°), что, кроме *n*-*p*-сопряжения, стабилизировано образованием укороченного внутримолекулярного аттрактивного контакта $\text{H}(2b) \cdots \text{O}(1)$ 2.21 Å, который нельзя классифицировать как водородную связь из-за малой величины угла $\text{N}(2) - \text{H}(2b) \cdots \text{O}(1)$ 105° . *трет*-Бутильная группа находится в заторможенной конформации относительно связи $\text{N}(1) - \text{O}(1)$ (торсионный угол $\text{N}(1) - \text{O}(1) - \text{C}(2) - \text{C}(3)$ равен $-61.3(2)^\circ$). Атом N(2) имеет плоско-тригональную конфигурацию, как и в *N,N*-диметоксимочевине (**8**)²¹ и в мочеине **9**.

В кристалле молекулы мочевины **10** связаны в центросимметричные димеры водородными связями $\text{N}(2) - \text{H}(2a) \cdots \text{O}(3)^i$ [*i*: $-x, 1 - y, -z$] ($\text{H} \cdots \text{O}$ 2.11 Å, $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ 172°).

Итак, конформации *N*-алкокси-*N*-метоксимочевин **9** и **10** близки к конформации *N,N*-диметоксимочевины (**8**)²¹, а степени пирамидальности атома азота N(1) (*N,N*-диалкоксиаминогруппа) и длины связи $\text{N} - \text{OMe}$ заметно не различаются, несмотря на наличие объемистых изопропокси- (**9**) и *трет*-бутокси- групп (**10**) (см. табл. 3).

Как следует из таблицы 3, замена атома водорода в *NH-N*-метоксимочевине (**6**) на электроотрицательный заместитель X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OAc}, \text{OAlk}$) приводит к резкому возрастанию пирамидальности атома азота в геминальной системе $\text{X} - \text{N} - \text{O}(\text{Me})$. Параллельно возрастают частоты колебаний карбамоильной группы $\text{C} = \text{O}$, что подтверждает универсальность теста Гловера на пирамидальность амидного атома азота^{2,8–10,32}.

Длина связи $\text{N} - \text{O}(\text{Me})$ в *N*-метоксимочевине (**6**) существенно больше длин соответствующих связей $\text{N} - \text{O}(\text{Me})$ в *N-X-N*-метоксимочевинах **1**, **7–10** (см. табл. 3). Поскольку связь $\text{N} - \text{O}(\text{Me})$ у атома азота

с пирамидальной конфигурацией (соединения **1**, **7–10**) не может быть короче той же связи у атома азота, находящегося в почти планарной конфигурации (*N*-метоксимочевина **6**), в *N-X-N*-метоксимочевинах **1**, **7–10** происходит укорочение связи $\text{N} - \text{O}(\text{Me})$, обусловленное, вероятно, действием аномального эффекта — $\text{p}_{\text{O}(\text{Me})} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-X}}$.

Наблюдаемая в *N*-метоксимочевине (**6**) некоторая неэквивалентность амидных связей $\text{N} - \text{C}(=\text{O})$ намного более возрастает в *N-X-N*-метоксимочевинах **1**, **7–10** (см. табл. 1 и 3). Как и в соединении **4**, вероятно, НЭП sp^3 -гибридизированного атома азота N(1) слабее сопрягается с карбамоильной связью $\text{C} = \text{O}$, чем НЭП sp^2 -гибридизированного атома азота N(2).

В *N*-метоксимочевине (**6**) связь $\text{C}(1) = \text{O}(1)$ удлинена до 1.244(2) Å (среднее значение 1.23 Å)³³. В *N-X-N*-метоксимочевинах **1**, **7–10** связь $\text{C} = \text{O}$ заметно короче (см. табл. 3), что характерно для аномерных амидов с sp^3 -гибридизированным атомом азота^{2,32}.

Были изучены структурные особенности семейства *N-X-N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевин ($\text{X} = \text{H}$ (**14**), Cl (**4**), OMe (**15**)). *NH-N*-Метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевина (**14**)²⁶ выбрана в качестве структурного эталона сравнения с *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевинной (**4**) и *N,N*-диметокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевинной (**15**).

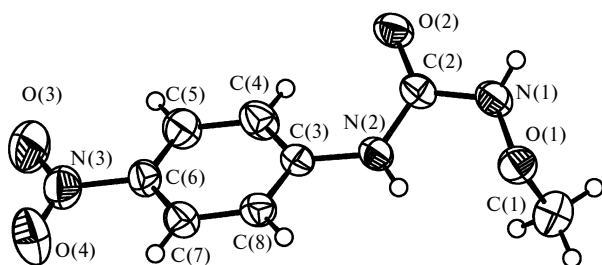
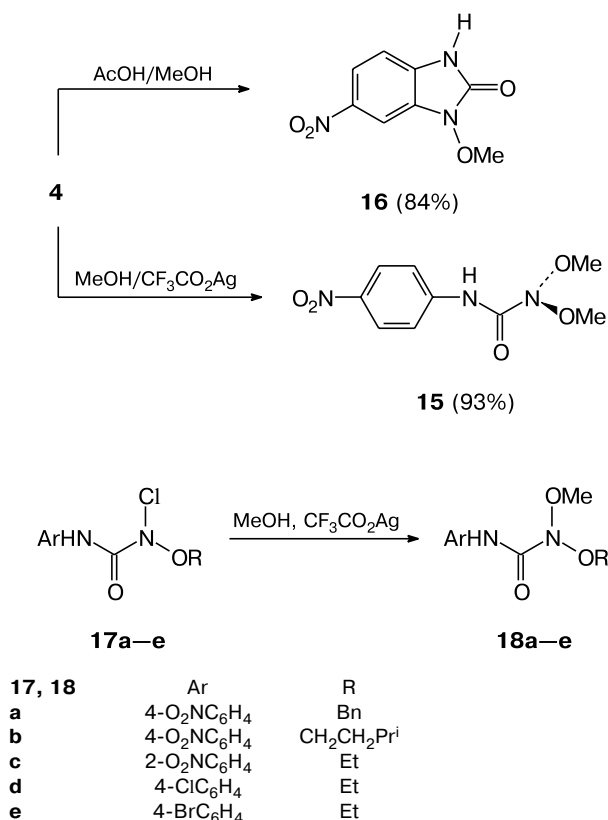
Метанолиз *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевины (**4**) в присутствии AcONa приводит к 1-метокси-6-нитро-3,4-дигидробензимидазол-2-ону (**16**)³⁴, а в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ — к *N,N*-диметокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевине (**15**)²⁴ (схема 3).

Аналогичным образом из *N*-алкокси-*N'*-арил-*N*-хлормочевин (**17a–e**) синтезированы *N,N*-диалкокси-*N'*-арилмочевины (**18a–e**)²⁴.

Согласно данным PCA, в *NH-N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевине (**14**) (рис. 5, табл. 4) атом азота N(1) имеет конфигурацию, близкую к планарной, $\Sigma\beta = 343.5(4)^\circ$.

Необходимо отметить, что положение атома водорода, которое определяет пирамидальность этого атома азота, было уточнено независимо и соответствует направлению межмолекулярной водородной связи $\text{N}(1) - \text{H}(1) \cdots \text{O}(2)^i$ [*i*: $1 - x, 2 - y, 2 - z$] ($\text{H} \cdots \text{O}$ 2.092(19) Å, $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ 169.8(19)°), которая связывает молекулы в кристалле в центросимметричные димеры. В молекуле мочевины **14** НЭП атома N(1) расположена практически перпендикулярно плоскости карбамоильного фрагмента (торсионный угол $\text{N}(2) - \text{C}(2) - \text{N}(1) - \text{lpN}(1) = 102^\circ$). Связь $\text{NO} - \text{Me}$ ориентирована в направлении НЭП N(1) (торсионный угол $\text{C}(1) - \text{O}(1) - \text{N}(1) - \text{lpN}(1) = -8^\circ$). Атом азота N(2) имеет практически планарную конфигурацию ($\Sigma\beta = 358.3(4)^\circ$), что также соответствует направлению образованной межмолекулярной слабой водородной связи $\text{N}(2) - \text{H}(2) \cdots \text{O}(2)^{ii}$ [*ii*: $1 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$] ($\text{H} \cdots \text{O}$ 2.43(2) Å, $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ 157.4(16)°). Карбонильная группа немного повернута относительно плоскости бензольного кольца (торсионный угол $\text{C}(4) - \text{C}(3) - \text{N}(2) - \text{C}(2) = 32.3(3)^\circ$). Но это, вероятно, не нарушает сопряжения между ароматическим и карбамо-

Схема 3

Рис. 5. Структура *NH-N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины (14).

ильным фрагментами, а также дает возможность для образования слабых внутримолекулярных водородных связей N(2)—H(2)...O(1) (H...O 2.150(19) Å, N—H...O 112.6(16)°) и C(4)—H(4)...O(2) (H...O 2.43 Å, C—H...O 112°).

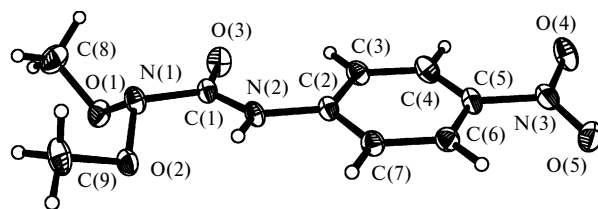
Согласно данным PCA²⁴, в *N,N*-диметокси-*N'*-4-нитрофенилмочевине (15) атом азота N(1) имеет ярко

выраженную тригонально-пирамидальную конфигурацию ($\Sigma\beta = 324.0(2)^\circ$, $h_N = 0.508(3)$ Å) (рис. 6). В незамещенной *N,N*-диметоксимочевине (8) степень пирамидальности атома азота *N,N*-диметоксигруппы значительно ниже (см. табл. 3). Таким образом, по степени пирамидальности амидного атома азота *N,N*-диметокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина (15) приближается к «самым пирамидальным» ациклическим амидам — *N*-ацилокси-*N*-алкоксибензамидам С. Гловера ($\Sigma\beta = 323.51^\circ$, $h_N = 0.513$ Å)¹⁰.

В соединении 15 НЭП N(1) расположена практически перпендикулярно плоскости карбамоильного фрагмента (торсионный угол O(3)—C(1)—N(1)—lp(N(1)) = -83.1°). Две метоксигруппы ориентированы связями C—O в направлении НЭП атома N(1) (торсионный угол C(8)—O(1)—N(1)—lp(N(1)) = 7.0° , а торсионный угол C(9)—O(2)—N(1)—lp(N(1)) = $= 32.7^\circ$). Связи N—OMe в соединении 15 несколько длиннее (см. табл. 4) соответствующих связей *N,N*-диметоксимочевины (8)²¹ и *N,N*-диалкоксимочевин 9 и 10.

В *N,N*-диметоксимочевине 15 арильный заместитель копланарен карбамоильному фрагменту (торсионный угол C(3)—C(2)—N(2)—C(1) = $5.4(4)^\circ$), а нитрогруппа немного развернута относительно плоскости бензольного цикла (торсионный угол C(4)—C(5)—N(3)—O(4) = $13.4(4)^\circ$). Наблюдаемая конформация молекулы 15, кроме эффектов сопряжения, стабилизируется также за счет образования внутримолекулярных водородных связей N(2)—H(2)...O(2) (H...O 2.13 Å, N—H...O 108°) и C(3)—H(3)...O(3) (H...O 2.24 Å, C—H...O 122°).

В кристалле молекулы 15 связаны межмолекулярными водородными связями N(2)—H(2)...O(4') [$-1 + x, 0.5 - y, -0.5 + z$] (H...O 2.27 Å, N—H...O 155°), а также стекинг-взаимодействиями между π -системами двух молекул, объединенных трансляцией вдоль оси *a* (центр бензольного кольца находится над серединой связи C(1)—N(2) на расстоянии 3.50 Å).

Рис. 6. Структура *N,N*-диметокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины (15)²⁴.Таблица 4. Сравнение структурных особенностей *N*-X-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины 4, 14, 15

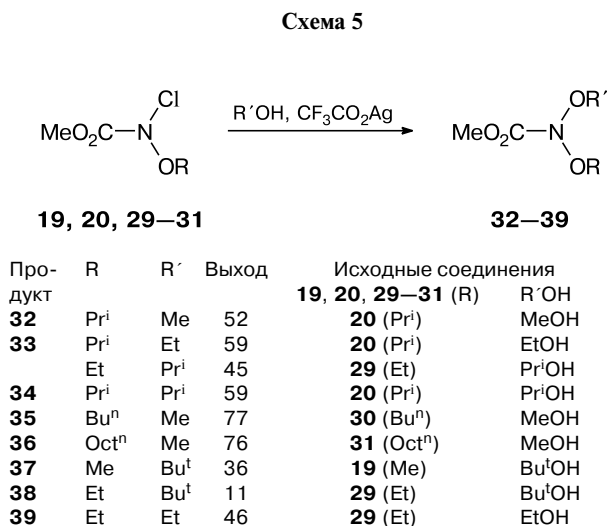
| Соединение | X | $\Sigma\beta_{N(1)}/\text{град}$ | $d/\text{Å}$ | | | |
|------------|-----|----------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | N—OMe | N(1)—C(=O) | N(2)—C(=O) | C=O |
| 4 | Cl | 326.6(2)—335.9(1) | 1.389(4)—1.401(4) | 1.440(5)—1.447(5) | 1.340(5)—1.350(4) | 1.203(4)—1.213(5) |
| 14 | H | 343.5(4) | 1.4055(19) | 1.368(2) | 1.355(2) | 1.233(2) |
| 15 | OMe | 324.0(2) | 1.418(3) 1.412(3) | 1.441(3) | 1.357(3) | 1.204(3) |

Для семейства *N*-*X*-*N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевин при переходе от *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевины (**14**) к мочевинам **4** и **15**, т.е. при замене атома Н (*X* = Н (**14**)) на электроотрицательный заместитель (*X* = Cl (**4**), OMe (**15**)), резко возрастает степень пирамидальности атома азота в геминальной системе O—N—*X*, а также неэквивалентность карбамоильных связей N—C(=O) (см. табл. 4). Как и в случае семейства *N*-*X*-*N*-метоксимочевин **1**, **7**—**10**, данное явление можно объяснить тем, что *sp*³-гибридизованный атом азота N(1) (O—N—*X*-группы) в меньшей степени сопрягается со связью C=O карбамоильной группы, чем *sp*²-гибридизованный атом азота N(2) группы NH₂. При переходе от мочевины **14** к мочевинам **4** и **15** наблюдается заметное укорочение связи C=O (см. табл. 4), вероятно, по тем же причинам, что и для семейства *N*-*X*-*N*-метоксимочевин **1**, **7**—**10**.

Метанолиз *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматов **19**—**21** как MeOH, так и раствором AcONa в MeOH, а также раствором CH(OMe)₃ в MeOH (для связывания HCl) (схема 4) приводит к образованию смеси *NH*-*N*-алкоксикарбаматов **22**, **25**, **26**, *N,N'*-диалкокси-*N,N'*-бис(алкоксикарбонил)гидразинов **23**, **27** (продуктов восстановления) и карбонатов **24**, **28** (продуктов фрагментации).

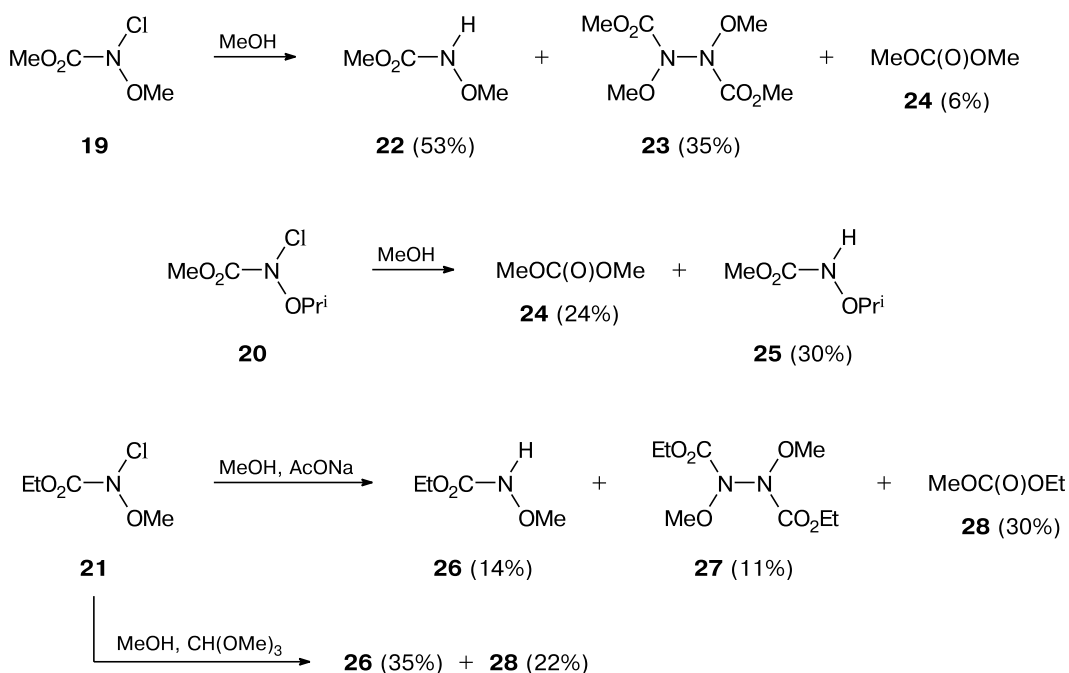
Однако проведение алкохолиза *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматов **19**, **20**, **29**—**31** в присутствии CF₃CO₂Ag позволяет получать *N,N'*-диалкоксикарбаматы **32**—**39**, в том числе стерически затрудненные *N,N'*-диизопропоксикарбамат (**34**) и *N*-алкокси-*N*-трет-бутоксикарбаматы **37**, **38** (схема 5).

Степень пирамидальности атома азота в *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматах не установлена, но можно ожидать, что она ниже, чем в *N*-алкокси-*N*-хлормочевинах,



по аналогии с *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводными карбаматов и мочевины²⁰. Для метил-*N*-метокси-*N*-4-хлорбензоилоксикарбамата Σβ составляет 334.1° (см. лит.²⁰), тогда как для *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины Σβ равна 333.6° (см. лит.²⁰), для *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-этоксимочевины Σβ составляет 329.32(8)° (см. лит.²⁵), а для *N*-бутокси-*N*-(4-хлорбензоилокси)мочевины Σβ равна 323.8° (см. лит.²¹). Снижение пирамидальности атома азота приводит к уменьшению дестабилизации связи N—Cl благодаря аномерному эффекту n_{O(Alk)}→σ*_{N—Cl} (см. лит.^{2,32}). Это, в свою очередь, затрудняет протекание нуклеофильного замещения у атома азота по S_N2-подобному механизму. Однако в случае алкохолиза в присутствии CF₃CO₂Ag это не так существенно, так как нуклеофильное замещение, очевидно, реализуется по S_N1-подобному механизму, через образование нитрениевого катиона.

Схема 4



Таким образом, найдено, что *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевина (**4**) существует в кристалле в виде шести форм, различающихся степенью пирамидальности атома азота геминальной системы O—N—Cl и длинами связей. Установлено, что замена атома H в *N*-X-*N*-метоксимочевинах **1**, **7**—**10** на заместитель X (X = Cl, OAc, OAlk) приводит к существенному возрастанию степени пирамидальности атома азота в геминальной системе X—N—O(Me) и к укорочению связи N—O(Me), что представляется структурным доказательством доминирования аномерного эффекта $\rho_{O(Me)} \rightarrow \sigma^*_{N-X}$ в *N*-X-*N*-метоксимочевинах **1**, **7**—**10**. Найдено, что проведение алкоголиза *N*-алкокси-*N*-хлорпроизводных мочевины, *N'*-арилмочевин и карбаматов в присутствии трифторацетата серебра является удобным способом получения *N,N*-диалкоксимочевин, *N,N*-диалкокси-*N'*-арилмочевин и *N,N*-диалкоксикарбаматов соответственно.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «Varian VXP-300» (300 МГц) и «Mercury-400» (400 МГц), «Bruker Avance DRX-500» (500 МГц), внутренний стандарт — Me_4Si . Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре «Varian VXP-300» (75 МГц) и «Mercury-400» (100 МГц) в CDCl_3 . ИК-спектры получены на спектрометре UR-20 в тонком слое или в KBr. Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FAB режиме (FAB). ГЖХ-анализ выполняли с использованием хроматографа «Цвет-5» (пламенно-ионизационный детектор, стеклянная колонка 2400×3 , 5% SE-30 на Chromaton-AW). Рентгеноструктурное исследование выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». Растворители очищали стандартными методами: MeCN , CH_2Cl_2 перегоняли над P_2O_5 , MeOH , EtOH — над Ca, Et_2O и PhH — над Na.

N-Метокси-*N*-хлормочевина (**1**) получена согласно опубликованной ранее методике²³.

N-Метокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевина (**4**) получена согласно известной методике²⁶ хлорированием *N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевины (**6**) Bu^tOCl . Получили желтовато-белые кристаллы с т.пл. 98—102 °C (CH_2Cl_2) (лит.²⁶: 120 °C). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 3.96 (с, 3 H, OMe); 7.71 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H, $J = 9.3$ Гц); 8.22 (уш.с, 1 H, NH); 8.26 (д, 2 H, C(3)H, C(5)H, $^3J = 9.3$ Гц). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 248 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (15), 246 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (40), 119 (100).

Кристаллы соединения **4** моноклинные, из CH_2Cl_2 , $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}$, при 100 K $a = 13.0232(6)$ Å, $b = 21.0805(7)$ Å, $c = 22.4324(11)$ Å, $\beta = 90.573(4)^\circ$, $V = 6158.2(5)$ Å³, $M_r = 245.62$, $Z = 24$, пространственная группа $P2_1/n$, $d_{\text{calc}} = 1.59$ г·см³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.38$ мм^{−1}, $F(000) = 3024$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 26976 отражений (13934 независимых, $R_{\text{int}} = 0.043$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (Mo-K α , графитовый монохроматор, CCD-детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 57.76^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97³⁵. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для метильных групп и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.147$ по 13934 отражениям ($R_1 = 0.067$ по 8645 отражениям с $F > 4\sigma(F)$,

$S = 1.06$). При уточнении структуры налагали ограничения на длины связей с участием разупорядоченных атомов, которые принимали равными средним длинам соответствующих связей в разупорядоченных молекулах с точностью 0.005 Å. Также налагали ограничения на равенство компонент тензора анизотропных колебаний вдоль линий связей с участием разупорядоченных атомов с точностью 0.01 Å² и также на равенство между собой компонент тензора для разупорядоченного атома C(1) молекулы **6** с точностью 0.01 Å². Код в Кембриджском центре кристаллографических данных CCDC 870254.

N-Метоксимочевина (**6**). К охлажденному до 0 °C раствору 2.38 г (50.57 ммоль) MeONH_2 добавили охлажденный раствор 7 мл (75.86 ммоль) конц. HCl в 10 мл воды, полученный раствор выдерживали при −10 °C в течение 20 мин, затем в течение 1 ч при перемешивании порциями добавляли 6.90 г (106.2 ммоль) NaOCN при −(5—10) °C. Затем выдерживали реакционную смесь 1 ч при −5 °C и 4 суток при 17—20 °C. Отфильтровали твердую фазу, промыли 2 мл воды, объединенный водный фильтрат упарили в вакууме при 20 °C. Твердый остаток экстрагировали сначала 50 мл кипящего Pr^i_2O в течение 30 мин, затем кипящим CHCl_3 (3×50 мл). Органические экстракты выдерживали 24 ч при 5 °C, отфильтровали выпавший осадок, фильтраты упарили на 2/3 в вакууме. Получили дополнительное количество *N*-метоксимочевины (**6**). Всего получено 3.19 г (70%) *N*-метоксимочевины (**6**), бесцветные кристаллы, т.пл. 78—81 °C (CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д.): 3.52 (с, 3 H, NOME); 6.39 (уш.с, 2 H, NH₂); 9.06 (уш.с, 1 H, NH₂). ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3415 (NH); 1685 (C=O). Найдено (%): N, 30.95. $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено (%): N, 31.10.

Кристаллы соединения **6** триклинные, из CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, при 298 K $a = 4.9905(16)$ Å, $b = 6.842(3)$ Å, $c = 7.412(3)$ Å, $\alpha = 77.33(4)^\circ$, $\beta = 72.60(3)^\circ$, $\gamma = 72.07(4)^\circ$, $V = 227.51(15)$ Å³, $M_r = 90.09$, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$, $d_{\text{calc}} = 1.315$ г·см^{−3}, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.115$ мм^{−1}, $F(000) = 96$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1696 отражений (1050 независимых, $R_{\text{int}} = 0.017$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (Mo-K α , графитовый монохроматор, CCD-детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 58.32^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97³⁵. Положения атомов водорода метильной группы рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{eq}}$ несущего атома. Атомы водорода при атомах азота уточнены независимо в изотропном приближении. Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.181$ по 1050 отражениям ($R_1 = 0.059$ по 756 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1.04$). Код регистрации в Кембриджском центре кристаллографических данных CCDC 948639.

N-Ацетокси-*N*-метоксимочевина (**7**). К раствору 0.250 г (3.05 ммоль) AcONa в 10 мл Pr^iOH прибавили 0.305 г (2.448 ммоль) *N*-метокси-*N*-хлор-мочевины (**1**), перемешивали 18 ч при 17—18 °C, выдерживали еще 25 ч при этой температуре, отфильтровали выпавший осадок, промыли его 10 мл Et_2O , объединенный фильтрат упарили в вакууме при 7 Торр, остаток экстрагировали 16 мл CH_2Cl_2 , экстракт упарили в вакууме 10 Торр. Получено 0.266 г (73%) *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины (**7**), бесцветные кристаллы, т.пл. 98—100 °C, идентифицированной сравнением с известным образцом²⁵ по спектру ЯМР ^1H и масс-спектру. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 2.22 (с, 3 H, NOAc); 3.91 (с, 3 H, NOME); 5.90 (уш.с, 1 H, NH); 6.03 (уш.с, 1 H, NH). Масс-спектр (FAB, Na^+) m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 319 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (17), 171 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (100).

Изопропанализ *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевин (7). Раствор 0.0148 г (0.100 ммоль) *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевин (7) в 4 мл Pr^iOH выдерживали 90 ч при 17–19 °C, затем упарили в вакууме 5 Торр. Получено 0.0148 г (100%) исходной *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевин (7), идентифицирована сравнением с заводским образцом по спектру ЯМР ^1H .

***N*-Изопропокси-*N*-метоксимочевина (9).** К раствору 0.248 г (1.123 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ в 5 мл Pr^iOH при –10 °C прибавили раствор 0.127 г (1.002 ммоль) *N*-метокси-*N*-хлормочевин (1) в 3 мл Et_2O , в течение 18 ч поднимали температуру реакционной смеси до 15 °C, добавили 0.10 г AcONa , перемешивали 15 мин, удалили Pr^iOH в вакууме (5 Торр). Остаток экстрагировали 17 мл CH_2Cl_2 , экстракт упарили в вакууме. Остаток растворили в 7 мл PhH , добавили 2 мл гексана, выдерживали 20 ч при 5 °C, отфильтровали выпавший осадок, промыли смесью PhH –гексан, объединенный фильтрат упарили в вакууме. Получено 0.114 г (75%) *N*-изопропокси-*N*-метоксимочевин (9), бесцветные кристаллы, т.пл. 67–68 °C (CH_2Cl_2). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.289 (д, 6 H, NOCHMe_2 , $J = 6.4$ Гц); 3.781 (с, 3 H, NOMe); 4.299 (септ, 1 H, $J = 6.4$ Гц); 5.392 (уш.с, 1 H, NH); 5.901 (уш.с, 1 H, NH). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 149 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (64), 77 (100). Найдено (%): N, 18.64. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено (%): N, 18.91.

Кристаллы 9 ромбические, из CH_2Cl_2 –гексан, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, при 298 K, $M_r = 148.17$, $a = 5.2528(8)$ Å, $b = 11.2347(12)$ Å, $c = 14.108(3)$ Å, $V = 832.6(2)$ Å 3 , пространственная группа $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.182$ г·см $^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.097$ мм $^{-1}$, $F(000) = 320$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 16840 отражений (2135 независимых, $R_{\text{int}} = 0.054$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (Mo-K α , графитовый монохроматор, CCD-детектор «Sapphire3», ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 58.95^\circ$). Структура расшифрована методом сопряженного пространства программой SHELXD 35 и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов программой SHELXL 35 . Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности. Атомы водорода при атомах углерода уточнены по модели наездника с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для метильных групп и $n = 1.2$ для метинового атома водорода). Положения и изотропные тепловые параметры атомов водорода аминогруппы уточнены независимо. Окончательные факторы расхождений $wR_2 = 0.170$ по всем независимым отражениям, $R_1 = 0.060$ по 1463 отражениям с $I > 2\sigma(I)$. Код регистрации в Кембриджском центре кристаллографических данных 989308.

***N*-трет-Бутокси-*N*-метоксимочевина (10).** К раствору 0.410 г (1.856 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ в смеси 7 мл Bu^tOH и 3 мл Et_2O при –24 °C прибавили раствор 0.190 г (1.523 ммоль) *N*-хлор-*N*-метоксимочевин (1) в 3 мл Bu^tOH . Температуру реакционной смеси поднимали до 16 °C в течение 18 ч, отфильтровали осадок AgCl , промыли его 8 мл Et_2O . Объединенный фильтрат упарили в вакууме (5 Торр), к остатку добавили раствор 0.19 г (2.32 ммоль) AcONa в 5 мл MeOH . Реакционную смесь упарили в вакууме, остаток проэкстрагировали 15 мл CH_2Cl_2 . Экстракт сушили MgSO_4 , отфильтровали MgSO_4 , промыли 5 мл CH_2Cl_2 . Объединенный фильтрат упарили в вакууме, остаток промыли 2 мл холодного (5 °C) гексана, затем экстрагировали 15 мл CH_2Cl_2 . Экстракт профильтровали через плотный фильтр и упарили в вакууме, остаток выдерживали при 5 Торр. Получено 0.086 г (35%) продукта 10, бесцветные кристаллы, т.пл. 115–118 °C (CH_2Cl_2 –гексан). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.36 (с, 9 H, NOCMe_3); 3.72 (с, 3 H, NOMe); 5.50 (уш.с, 1 H, NH); 5.95 (уш.с, 1 H, NH). ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3427

(NH), 1712 (C=O). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 163 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (10), 57 $\text{Bu}^t +$ (100). Масс-спектр (FAB, K^+), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 201 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$ (34), 57 $\text{Bu}^t +$ (100). Найдено (%): N, 17.09. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено (%): N, 17.27.

Кристаллы мочевины 10 моноклинные, из смеси CH_2Cl_2 –гексан, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$, при 298 K $a = 14.429(5)$ Å, $b = 6.332(2)$ Å, $c = 10.334(5)$ Å, $V = 892.6(6)$ Å 3 , $M_r = 162.19$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{calc}} = 1.207$ г·см $^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.10$ мм $^{-1}$, $F(000) = 352$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6089 отражений (1761 независимое, $R_{\text{int}} = 0.059$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (Mo-K α , графитовый монохроматор, CCD-детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 60.88^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 35 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для метильных групп и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.099$ по 1761 отражению ($R_1 = 0.044$ по 988 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.97$). Код регистрации в Кембриджском центре кристаллографических данных CCDC 885614.

***N*-Метокси-*N*-этоксимочевина (11)** получена этанолизом *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевин (7) (70 ч, 15 °C) по стандартной методике 18 с выходом 88%, идентифицирована сравнением с заводским образцом 18 по спектру ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.33 (т, 3 H, OCH_2Me , $J = 6.9$ Гц); 3.84 (с, 3 H, NOMe); 4.13 (к, 2 H, OCH_2Me , $J = 6.9$ Гц); 5.64 (уш.с, 1 H, NH); 5.96 (уш.с, 1 H, NH). Масс-спектр (FAB, Na^+), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 157 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ (22), 137 (14), 89 (25), 72 (77), 58 (100). Найдено (%): C, 35.93; H, 7.80; N, 20.69. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено (%): C, 35.82; H, 7.51; N, 20.88.

***N*-Бутокси-*N*-изопропоксимочевина (13)** получена изопропанализом *N*-ацетокси-*N*-бутоксимочевин (12 (с. лит. 18) (138 ч, 23 °C) по стандартной методике 18 с выходом 66%, бесцветная жидкость, $n_D^{22} 1.4518$. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.94 (т, 3 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Me}$, $J = 7.2$); 1.29 (д, 6 H, OCHMe_2 , $J = 6.3$); 1.42 (секс, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $J = 7.2$); 1.65 (квинт, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $J = 7.2$); 4.01 (т, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $J = 7.2$); 4.30 (септ, 1 H, OCHMe_2 , $J = 6.3$); 5.52 (уш.с, 1 H, NH); 5.91 (уш.с, 1 H, NH). ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3360 (NH), 1720 (C=O). Найдено (%): N, 14.38. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено (%): N, 14.72.

***N*-Метокси-*N'*-(4-нитрофенил)изоцианата (14)** получена из метоксиамина и *n*-нитрофенилизоцианата в PhH согласно известной методике 26 , желтоватые кристаллы, т.пл. 145–147 °C (лит. 26 : т.пл. 152 °C). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д.): 3.65 (с, 3 H, OMe); 7.89 (д, 2 H, $\text{C}(2)\text{H}$, $\text{C}(6)\text{H}$, $J = 9.6$ Гц); 8.19 (д, 2 H, $\text{C}(3)\text{H}$, $\text{C}(5)\text{H}$, $J = 9.6$ Гц); 9.58 (уш.с, 1 H, NH); 9.97 (уш.с, 1 H, NHO). ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3224 (NH); 3215 (NH); 1664 (C=O); 1510 (NO_2); 1344 (NO_2).

Кристаллы 14 моноклинные, из Pr^iOH , при 298 K, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$, $M_r = 211.18$, $a = 10.4233(10)$ Å, $b = 10.2913(7)$ Å, $c = 8.9659(6)$ Å, $\beta = 99.660(7)^\circ$, $V = 948.13(12)$ Å 3 , пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.479$ г·см $^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.121$ мм $^{-1}$, $F(000) = 440$. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 8870 отражений (2266 независимых, $R_{\text{int}} = 0.035$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (Mo-K α , графитовый монохроматор, CCD-детектор «Sapphire-3», ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 58.3^\circ$). Структура расшифрована методом сопряженного пространства программой SHELXD 35 и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для не-

водородных атомов программой SHELXL³⁵. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности. Атомы водорода при атомах углерода уточнены по модели наездника с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для метильной группы и $n = 1.2$ для ароматических атомов водорода). Положения и изотропные тепловые параметры атомов водорода при гетероатомах уточнены независимо. Окончательные факторы расхождений $wR_2 = 0.117$ по всем независимым отражениям, $R_1 = 0.046$ по 1346 отражениям с $I > 2\sigma(I)$. Код регистрации в Кембриджском центре кристаллографических данных CCDC 989291.

***N,N*-Диметокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевина (15).** Раствор 0.099 г (0.403 ммоль) *N'*-метокси-*N*-хлор-*N*-(4-нитрофенил)мочевины **4** в 2 мл CH_2Cl_2 при -27°C добавляли к раствору 0.107 г (0.484 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ в 5 мл MeOH , выпал осадок AgCl . Реакционную смесь медленно нагревали до 8°C в течение 16 ч, затем добавили 0.082 г (1.00 ммоль) AcONa , MeOH упарили в вакууме 20 Торр, остаток экстрагировали 15 мл CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -экстракт упарили в вакууме, остаток экстрагировали 15 мл PhH . Бензольный экстракт упарили в вакууме 20 Торр, остаток выдерживали в вакууме 5 Торр. Получено 0.091 г (93%) *N,N*-диметокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины (**15**), бледно-желтые кристаллы, т.пл. $81\text{--}83^\circ\text{C}$ (PhH —гексан). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 3.97 (с, 6 H, $\text{N}(\text{OMe})_2$); 7.72 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H, $J = 9.3$ Гц); 8.18 (уш.с, 1 H, NH); 8.26 (д, 2 H, C(3)H, C(5)H, $J = 9.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 62.23 (OMe), 118.75 (C(2), C(6)), 124.84 (C(3), C(5)), 142.25 (C(1)), 143.86 (C(4)), 156.24 (NHC(O)). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 242 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (82), 210 [$\text{M} + \text{H} - \text{MeOH}$]⁺ (100). Найдено (%): C, 44.79; H, 4.83; N, 17.25. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено (%): C, 44.82; H, 4.60; N, 17.42.

Кристаллы соединения **15** моноклинные, выращивали при -20°C в смеси CH_2Cl_2 —гексан, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$, при 100 K $a = 4.8371(3) \text{ \AA}$, $b = 16.9591(11) \text{ \AA}$, $c = 12.7986(9) \text{ \AA}$, $\beta = 92.609(7)^\circ$, $V = 1048.82(12) \text{ \AA}^3$, $M_r = 241.21$, $Z = 4$, пространственная группа $P2_1/c$, $d_{\text{calc}} = 1.528 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.126 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 504$. Исследованный кристалл представлял собой немероздрический двойник, в котором компоненты дают относительные вклады 0.58 : 0.42 и развернуты друг относительно друга на 180° вдоль оси a . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 9049 отражений (4131 независимое, $R_{\text{int}} = 0.072$) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (Mo-K α , графитовый монохроматор, CCD-детектор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 57.74^\circ$).

Структура соединения **15** расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97³⁵. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$ несущего атома ($n = 1.5$ для метильных групп и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0.145$ по 4037 отражениям ($R_1 = 0.059$ по 2316 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.98$). Код в Кембриджском центре структурных данных CCDC 776941.

***N*-Бензилокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевина (17a) и *N*-бензилокси-*N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевина (18a).** К раствору 0.126 г (0.438 ммоль) *N*-бензилокси-*N'*-4'-нитрофенилмочевины в 5 мл CH_2Cl_2 при -20°C прибавили раствор 0.637 г (5.67 ммоль) Bu^tOCl в 5 мл CH_2Cl_2 , выдерживали 5 мин при -20°C , 5 ч при 4°C , затем упарили в вакууме, остаток выдерживали при 5 Торр. Получили *N*-бензилокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевину (**17a**), желтые кристаллы с т.пл. (с разл.) $89\text{--}91^\circ\text{C}$, выход количественный. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 5.10 (с, 2 H, NOCH_2); 7.44—7.52 (м, 5 H, Ph); 7.48 (д, 2 H, C(2)H,

C(6)H, $J = 9.0$ Гц); 7.87 (уш.с, 1 H, NH); 8.18 (д, 2 H, C(3)H, C(5)H, $J = 9.0$ Гц). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 324 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (11), 322 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (28), 91 Bn^+ (100). Найдено (%): Cl, 10.95. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_4$. Вычислено (%): Cl, 11.02.

Полученную *N*-бензилокси-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевину (**17a**) при -35°C растворили в 3 мл MeOH и быстро прибавили раствор 0.106 г (0.482 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ в 2.5 мл MeOH . Температуру реакционной смеси поднимали до 16°C в течение 20 ч, отфильтровали осадок AgCl , промыли 5 мл MeOH , к фильтрату прибавили раствор 0.08 г AcONa в 4 мл MeOH . Реакционную смесь выдерживали 2 ч при 16°C , затем упарили в вакууме. Остаток экстрагировали 15 мл CH_2Cl_2 , экстракт сушили MgSO_4 , затем упарили в вакууме. Получено 0.138 г (99%) *N*-бензилокси-*N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевины (**18a**), вязкое желтоватое масло, со временем застывающее после длительного хранения при 5°C в бледно-желтое твердое вещество с т.пл. $65\text{--}67^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 3.85 (с, 3 H, NOMe); 5.12 (с, 2 H, NOCH_2); 7.40—7.50 (м, 5 H, Ph); 7.56 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H, $J = 9.3$ Гц); 7.96 (уш.с, 1 H, NH); 8.20 (д, 2 H, C(3)H, C(5)H, $J = 9.3$ Гц). ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3313 (NH); 1700 (C=O); 1580 (NO_2); 1332 (NO_2). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 318 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (14), 91 Bn^+ (100). Найдено (%): C, 56.58; H, 4.72; N, 13.02. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено (%): C, 56.78; H, 4.77; N, 13.24.

Аналогично соединению **17a** были получены соединения **17b,c,e**.

***N*-(3-Метилбутоксид)-*N'*-(4-нитрофенил)-*N*-хлормочевина (17b),** выход 94%, бесцветные кристаллы, т.пл. $88\text{--}89^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.00 (д, 6 H, CHMe_2 , $J = 6.6$); 1.67 (к, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, $J = 6.6$); 1.74 (нонет, 1 H, CH_2CHMe_2 , $J = 6.6$); 4.19 (т, 2 H, NOCH_2CH_2 , $J = 6.6$); 7.69 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H, $J = 9.3$); 8.26 (д, 2 H, C(3)H, C(5)H, $J = 9.3$); 8.28 (уш.с, 1 H, NH). Найдено (%): N, 14.05; Cl, 11.65. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_4$. Вычислено (%): N, 13.93; Cl, 11.75.

***N'*-(2-Нитрофенил)-*N*-хлор-*N*-этоксимочевина (17c)** промывали гексаном, выход 67%, желтые кристаллы, т.пл. $65\text{--}66^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.48 (т, 3 H, OCH_2Me , $J = 7.2$); 4.27 (к, 2 H, OCH_2Me , $J = 7.2$); 7.29 (т, 1 H, C(4)H, $J = 8.4$); 7.74 (т, 1 H, C(5)H, $J = 8.4$); 8.30 (д, 1 H, C(6)H, $J = 8.4$); 8.74 (д, 1 H, C(3)H, $J = 8.4$); 11.41 (уш.с, 1 H, NH). Найдено (%): N, 16.08; Cl, 13.43. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_4$. Вычислено (%): N, 16.18; Cl, 13.65.

***N'*-4-(Бромфенил)-*N*-хлор-*N*-этоксимочевина (17e),** выход 89%, бесцветные кристаллы, т.пл. $75\text{--}75.5^\circ\text{C}$ (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.40 (т, 3 H, OCH_2Me , $J = 6.9$); 4.20 (к, 2 H, OCH_2Me , $J = 6.9$); 7.41 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H, $J = 9.3$); 7.48 (д, 2 H, C(3)H, C(5)H, $J = 9.3$); 7.95 (уш.с, 1 H, NH). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 296 [M]⁺ (2), 294 [M]⁺ (8), 292 [M]⁺ (6), 61 (100). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 297 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (7), 295 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (29), 293 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (23), 259 (100). Найдено (%): C, 36.50; H, 3.62. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrClN}_2\text{O}_2$. Вычислено (%): C, 36.83; H, 3.43.

***N*-Хлор-*N'*-(4-хлорфенил)-*N*-этоксимочевина (17d)** получена согласно опубликованной недавно методике³⁴.

Аналогично соединениям **15** и **18a** получены соединения **18b—e**.

***N*-(3-Метилбутоксид)-*N*-метокси-*N'*-(4-нитрофенил)мочевина (18b),** выход 91%, бледно-желтое вязкое масло. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.00 (д, 6 H, CHMe_2 , $J = 6.6$); 1.67 (к, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, $J = 6.6$); 1.78 (нонет, 1 H, CH_2CHMe_2 , $J = 6.6$); 3.94 (с, 3 H, NOMe); 4.19 (т, 2 H, NOCH_2CH_2 , $J = 6.6$); 7.71 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H, $J = 9.0$); 8.18 (уш.с, 1 H, NH); 8.26 (д, 2 H, C(3)H, C(5)H, $J = 9.0$). Масс-спектр (FAB), K^+ , m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 336 [$\text{M} + \text{K}$]⁺ (81), 298 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (16), 71 (100). Найдено (%): C, 52.31;

H, 6.68; N, 14.03. $C_{13}H_{19}N_3O_5$. Вычислено (%): C, 52.52; H 6.44; N, 14.13.

***N*-Метокси-*N'*-(2-нитрофенил)-*N*-этоксимочевина (18с)**, выход 98%, вязкая светло-желтая жидкость, n_D^{21} 1.5641, при длительном хранении застывающая в желтые кристаллы. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.45 (т, 3 H, OCH_2Me , $J = 6.9$); 3.96 (с, 3 H, $NOMe$); 4.25 (к, 2 H, OCH_2Me , $J = 6.9$); 7.23 (т, 1 H, C(4)H, $J = 8.4$); 7.71 (т, 1 H, C(5)H, $J = 8.4$); 8.28 (д, 1 H, C(6)H, $J = 8.4$); 8.76 (д, 1 H, C(3)H, $J = 8.4$); 11.19 (уш.с, 1 H, NH). ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3330 (NH); 1749 (C=O); 1510 (NO_2); 1340 (NO_2). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{отн}$ (%)): 256 $[M + H]^+$ (17), 224 $[M + H - MeOH]^+$ (100). Найдено (%): N, 16.32. $C_{10}H_{13}N_3O_5$. Вычислено (%): N, 16.46.

***N*-Метокси-*N'*-(4-хлорфенил)-*N*-этоксимочевина (18d)**, выход 62%, желтоватое вязкое масло. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.37 (т, 3 H, OCH_2Me , $J = 7.2$); 3.90 (с, 3 H, $NOMe$); 4.18 (к, 2 H, OCH_2Me , $J = 7.2$); 7.30 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H, $J = 9.3$); 7.46 (д, 2 H, C(3)H, C(5)H, $J = 9.3$); 7.90 (уш.с, 1 H, NH). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{отн}$ (%)): 247 $[M + H]^+$ (5), 245 $[M + H]^+$ (13), 215 $[M - MeO]^+$ (40), 213 $[M - MeO]^+$ (100), 201 (8), 199 (33), 156 (18), 154 (37). Найдено (%): N, 11.40. $C_{10}H_{13}ClN_2O_3$. Вычислено (%): N, 11.45.

***N'*-(4-Бромфенил)-*N*-метокси-*N*-этоксимочевина (18е)**, выход 92%, желтоватое вязкое масло. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 1.39 (т, 3 H, OCH_2Me , $J = 7.2$); 3.92 (с, 3 H, $NOMe$); 4.21 (к, 2 H, OCH_2Me , $J = 7.2$); 7.43 (д, 2 H, C(2)H, C(6)H, $J = 9.0$); 7.48 (д, 2 H, C(3)H, C(5)H, $J = 9.0$); 7.91 (уш.с, 1 H, NH). Найдено (%): N, 9.78. $C_{10}H_{13}BrN_2O_3$. Вычислено (%): N, 9.69.

Метил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамат (19) получен согласно известной методике¹⁴.

Метил-*N*-изопропокси-*N*-хлоркарбамат (20) получен хлорированием метил-*N*-изопропоксикарбамата (25) Bu^tOCl по известной методике получения *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматов¹⁸, выход 98%, желтая жидкость. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.28 (д, 6 H, $NOCH_2Me$, $J = 6.3$ Гц); 3.91 (с, 3 H, CO_2Me); 4.31 (септ, 1 H, $NOCH_2Me$, $J = 6.3$ Гц). ИК-спектр (тонкий слой), ν/cm^{-1} : 1780 (C=O). Найдено (%): Cl, 21.04. $C_5H_{10}ClNO_3$. Вычислено (%): Cl, 21.15.

Этил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамат (21) получен согласно опубликованной ранее методике¹⁸.

Метанолиз метил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамата (19). Раствор 0.549 г (3.938 ммоль) метил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамата (19) в 5 мл MeOH выдерживали 1 ч при 15 °С, отконденсировали MeOH в вакууме (20 Торр) в охлаждаемую ловушку, остаток экстрагировали смесью 7 мл Et_2O и 7 мл гексана, экстракт упарили в вакууме (20 Торр), остаток фракционировали в вакууме (3 Торр). Получено 0.221 г (53%) метил-*N*-метоксикарбамата (22) и 0.144 г (35%) *N,N'*-диметокси-*N,N'*-бис(метоксикарбонил)гидразина (23), идентифицированных сравнением спектров ЯМР 1H со спектрами заведомых образцов¹⁴. Спектр ЯМР 1H карбамата 22 (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 3.73 (с, 3 H, $NOMe$); 3.79 (с, 3 H, CO_2Me); 7.53 (уш.с, 1 H, NH). Спектр ЯМР 1H гидразина 23 (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 3.902 (с, 6 H, $NOMe$); 3.916 (с, 6 H, CO_2Me). В метанольном конденсате методом ГЖХ найдено 0.022 г (6.23%) диметилкарбоната 24.

Метанолиз метил-*N*-изопропокси-*N*-хлоркарбамата (20). Раствор 0.570 г (3.40 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-изопропоксикарбамата (20) в 10 мл MeOH, выдерживали 20 ч при 16 °С, затем упарили в вакууме (17 Торр), собирая конденсат в ловушку. Остаток выдерживали 1 ч при 20 °С и 8 Торр. Получено 0.137 г (30%) метил-*N*-изопропоксикарбамата (25), бесцветная жидкость, n_D^{21} 1.4250, идентифицирован-

ного по спектру ЯМР 1H . Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.15 (д, 6 H, $NOCH_2Me$, $J = 6.3$ Гц); 3.68 (с, 3 H, CO_2Me); 3.98 (септ, 1 H, $NOCH_2Me$, $J = 6.3$ Гц); 7.33 (уш.с, 1 H, NH). В метанольном конденсате методом ГЖХ найдено 0.072 г (23.5%) диметилкарбоната 24.

Метанолиз этил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамата (20) в присутствии $AsONa$. К 1.23 г (7.312 ммоль) этил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамата 20 прибавили смесь 5 мл MeOH и 1.85 г $AsONa$. Реакционную смесь выдерживали 4 суток при 30—31 °С, затем конденсировали в вакууме (20 Торр) MeOH в охлаждаемую ловушку, остаток экстрагировали 40 мл Et_2O . Экстракт упарили в вакууме (20 Торр), остаток хроматографировали на колонке (Al_2O_3 , Et_2O —гексан). Получено 0.092 г (11%) этил-*N*-метоксикарбамата (26) и 0.124 г (14%) *N,N'*-диметокси-*N,N'*-ди(этоксикарбонил)гидразина (27), идентифицированных по спектрам ЯМР 1H (см. лит.^{18,36}). В метанольном конденсате методом ГЖХ найдено 0.230 г (30%) метилэтилкарбоната 28.

Метанолиз этил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамата (20) в присутствии $CH(OMe)_3$. К 0.611 г (3.979 ммоль) этил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамата 20 при –8 °С прибавили раствор 0.630 г (5.969 ммоль) $CH(OMe)_3$ в 5 мл MeOH, выдерживали реакционный раствор 1 ч при –8 °С, 20 ч при 5 °С, переконденсировали MeOH в вакууме (18 Торр) в охлаждаемую ловушку, остаток выдерживали 20 мин при 20 °С и 8 Торр. Получено 0.165 г (35%) этил-*N*-метоксикарбамата (26), идентифицированного по спектру ЯМР 1H с заведомым образцом³⁶. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.30 (т, 3 H, CO_2CH_2Me , $J = 6.9$ Гц); 3.73 (с, 3 H, $NOMe$); 4.23 (к, 2 H, CO_2CH_2Me , $J = 6.9$ Гц); 7.87 (уш.с, 1 H, NH). В метанольном конденсате найдено методом ГЖХ 0.093 г (22%) метилэтилкарбоната 28.

Метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамат (29) получен хлорированием метил-*N*-этоксикарбамата³⁶ Bu^tOCl по известной методике¹⁸, выход 98%, желтоватая жидкость. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.31 (т, 3 H, $NOCH_2Me$, $J = 6.9$ Гц); 3.92 (с, 3 H, CO_2Me); 4.07 (к, 2 H, $NOCH_2Me$, $J = 6.9$ Гц). ИК-спектр (тонкий слой), ν/cm^{-1} : 1795 (C=O). Найдено (%): Cl, 22.85. $C_4H_8ClNO_3$. Вычислено (%): Cl, 23.09.

Метил-*N*-и-бутокси-*N*-хлоркарбамат (30) и метил-*N*-н-октилокси-*N*-хлоркарбамат (31) получены согласно опубликованной нами методике¹⁸.

Метил-*N*-изопропокси-*N*-метоксикарбамат (32). К раствору 1.90 г (8.59 ммоль) CF_3CO_2Ag в 11 мл MeOH при –26 °С прибавили 1.371 г (8.179 ммоль) метил-*N*-изопропокси-*N*-хлоркарбамата (20), температуру реакционной смеси поднимали до 14 °С в течение 22 ч, добавили 0.80 г (9.81 ммоль) $AsONa$, через 1 ч отфильтровали осадок, промыли осадок 15 мл CH_2Cl_2 , объединенный фильтрат упарили в вакууме. Остаток экстрагировали 20 мл гексана, гексановый экстракт упарили в вакууме, остаток перегнали в вакууме при 3 Торр. Получено 0.700 г (52%) метил-*N*-изопропокси-*N*-метоксикарбамата (32), бесцветная жидкость, т.кип. 50—53 °С (3 Торр), n_D^{23} 1.4168. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.29 (д, 6 H, $NOCH_2Me$, $J = 6.3$ Гц); 3.77 (с, 3 H, $NOMe$); 3.86 (с, 3 H, CO_2Me); 4.27 (септ, 1 H, $NOCH_2Me$, $J = 6.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 20.9 ($NOCH_2Me$); 54.4 (CO_2Me); 60.2 ($NOMe$); 60.4 ($NOCH_2Me$); 159.7 (C=O). ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1770 (C=O). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 163 $[M]^+$ (3.4), 105 (5.6), 91 (14.0), 60 (21.3), 59 (54.8), 58 (24.3), 46 (16.9), 45 (36.7), 44 (21.3), 43 (100). Найдено (%): C, 44.23; H, 8.17; N, 8.42. $C_6H_{13}NO_4$. Вычислено (%): C, 44.17; H, 8.03; N, 8.58.

Метил-*N*-изопропокси-*N*-этоксикарбамат (33) получен по аналогичной методике этанолизом метил-*N*-изопропок-

си-*N*-хлоркарбамата (**20**) в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ с выходом 59% и изопропаноллизом метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата (**29**) в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ с выходом 45%, бесцветная жидкость, n_D^{21} 1.4200. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.293 (т, 3 H, NOCH_2Me , $J = 7.2$); 1.295 (д, 6 H, NOCHMe_2 , $J = 6.3$); 3.86 (с, 3 H, CO_2Me); 4.06 (к, 2 H, NOCH_2Me , $J = 7.2$); 4.28 (септ, 1 H, NOCHMe_2 , $J = 6.3$). Найдено (%): C, 47.19; H, 8.67; N, 7.74. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено (%): C, 47.45; H, 8.53; N, 7.90.

Метил-*N,N*-диизопропоксикарбамат (34**)**. При охлаждении до -27°C 0.673 г (4.017 ммоль) метил-*N*-изопропокси-*N*-хлоркарбамата (**20**) быстро растворили в 2 мл Pr^iOH , полученный раствор быстро добавили к охлажденному до -27°C раствору 1.065 г (4.821 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ в 5 мл Pr^iOH . Температуру реакционной смеси поднимали до 11°C в течение 19 ч, добавили 0.46 г (5.61 ммоль) AcONa , перемешивали 2 ч, затем отфильтровали осадок, промыли CH_2Cl_2 , фильтрат упарили в вакууме. Остаток дважды экстрагировали смесью 7 мл CH_2Cl_2 и 5 мл гексана, объединенные экстракты упарили в вакууме, остаток перегнали в вакууме 2 Торр. Получено 0.456 г (59%) метил-*N,N*-диизопропоксикарбамата (**34**), бесцветная жидкость, n_D^{20} 1.4189. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.29 (д, 12 H, NOCHMe_2 , $J = 6.3$ Гц); 3.85 (с, 3 H, CO_2Me); 4.28 (септ, 2 H, NOCHMe_2 , $J = 6.3$ Гц). Найдено (%): C, 50.31; H, 8.71; N, 7.08. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Вычислено (%): C, 50.25; H, 8.96; N, 7.32.

Метил-*N*-бутилокси-*N*-метоксикарбамат (35**)** получен по аналогичной методике метанолизом метил-*N*-бутилокси-*N*-хлоркарбамата (**30**) в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ с выходом 77% и идентифицирован по спектру ЯМР ^1H сравнением с заведомым образцом¹⁸.

Метил-*N*-метокси-*N*-октилоксикарбамат (36**)** получен по аналогичной методике метанолизом метил-*N*-*n*-октилокси-*N*-хлоркарбамата (**31**) в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ с выходом 76% и идентифицирован по спектру ЯМР ^1H сравнением с заведомым образцом¹⁸.

Метил-*N*-трет-бутокси-*N*-метоксикарбамат (37**)**. К раствору 0.769 г (5.510 ммоль) метил-*N*-метокси-*N*-хлоркарбамата **19** в 9 мл Bu^tOH при 18°C при перемешивании прибавили раствор 1.39 г (6.06 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ в 3 мл Et_2O , выдерживали реакционную смесь 20 ч в темноте при 18°C , затем отфильтровали осадок AgCl , промыли 9 мл Et_2O , объединенный фильтрат упарили в вакууме (5 Торр). Остаток растворили в 3 мл MeOH , перемешивали с 0.56 г (6.5 ммоль) AcONa , затем реакционную смесь упарили в вакууме, остаток экстрагировали смесью 7 мл CH_2Cl_2 и 7 мл гексана, экстракт упарили в вакууме, остаток экстрагировали 8 мл гексана. Экстракт упарили в вакууме, остаток перегоняли на воротничковой микроразгонке при 5 Торр и $65-70^\circ\text{C}$. Получено 0.350 г (36%) метил-*N*-трет-бутилокси-*N*-метоксикарбамата (**37**), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.322 (с, 9 H, NOBu^t); 3.697 (с, 3 H, NOMe); 3.865 (с, 3 H, CO_2Me). Найдено (%): C, 47.62; H, 8.39; N, 7.81. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено (%): C, 47.45; H, 8.53; N, 7.90.

Метил-*N*-трет-бутокси-*N*-этоксикарбамат (38**)**. К смеси 5 мл Bu^tOH и 2 мл Et_2O при -20°C прибавили раствор 0.641 г (4.176 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата (**29**) в 2 мл Et_2O , выдерживали 1 ч при -20°C , 10 суток при 4°C , затем упарили в вакууме на 70%, добавили раствор 0.41 г (5 ммоль) AcONa в 8 мл MeOH , выдержали 2 суток при 4°C , добавили 5 мл CH_2Cl_2 , отфильтровали осадок. Фильтрат упарили в вакууме, остаток экстрагировали смесью 6 мл CH_2Cl_2 и 16 мл гексана. Экстракт сушили MgSO_4 , отфильтровали MgSO_4 , фильтрат упарили в вакууме, остаток фрак-

ционировали на воротничковой микроразгонке. Получено 0.0874 г (11%) метил-*N*-трет-бутилокси-*N*-этоксикарбамата (**38**), бесцветная жидкость, т.кип. $78-82^\circ\text{C}$ (6 Торр). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.26 (т, 3 H, NOCH_2Me , $J = 7.2$ Гц); 1.32 (с, 9 H, NOBu^t); 3.86 (с, 3 H, CO_2Me); 4.01 (к, 2 H, NOCH_2Me , $J = 7.2$ Гц). Масс-спектр (FAB), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 192 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (100); 146 [$\text{M} - \text{Et}$]⁺ (60); 136 (75).

Метил-*N,N*-диэтоксикарбамат (39**)** получен по аналогичной методике этанолизом метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **29** в присутствии $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ с выходом 46%, бесцветная жидкость, т.кип. $46-47^\circ\text{C}$ (2 Торр), n_D^{25} 1.4139. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.30 (т, 6 H, NOCH_2Me , $J = 7.2$ Гц); 3.87 (с, 3 H, CO_2Me); 4.07 (к, 4 H, NOCH_2Me , $J = 7.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.40 (OCH_2Me); 54.25 (CO_2Me); 69.86 (OCH_2Me); 159.84 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 164 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (0.4); 163 [M]⁺ (2.0), 118 (1.7), 105 (3.1), 104 (2.7), 59 (59.8), 43 (100). Найдено (%): C, 44.08; H, 8.14; N, 8.51. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено (%): C, 44.17; H, 8.03; N, 8.58.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант Ф-53/105-2013) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-90460 программы 07-РФФИ-01).

Список литературы

1. V. G. Shtamburg, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, V. V. Shtamburg, A. V. Tsygankov, A. V. Mazepa, G. K. Kadorkina, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, 2013, **23**, 289.
2. S. A. Glover, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 7229.
3. G. R. Gerdes, S. A. Glover, J. F. Ten Have, C. A. Rowbottom, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 2649.
4. J. J. Campbell, S. A. Glover, G. P. Hammond, C. A. Rowbottom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1991, 2067.
5. A. M. Bonin, S. A. Glover, G. P. Hammond, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 1173.
6. J. M. Buccigross, S. A. Glover, G. P. Hammond, C. A. Rowbottom, *Aust. J. Chem.*, 1995, **48**, 353.
7. S. A. Glover, G. P. Hammond, A. M. Bonin, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 9684.
8. A. Rauk, S. A. Glover, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 2337.
9. S. A. Glover, A. Rauk, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 2340.
10. A.-M. E. Gillson, S. A. Glover, D. J. Tucker, P. Turner, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 3430.
11. K. L. Cavanagh, S. A. Glover, H. L. Price, R. R. Schumacher, *Aust. J. Chem.*, 2009, **62**, 700.
12. K. M. Digianantonio, S. A. Glover, J. P. Johns, A. A. Rosser, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 4116.
13. S. A. Glover, J. M. White, A. A. Rosser, K. M. Digianantonio, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 9757.
14. В. Г. Штамбург, В. Ф. Рудченко, Ш. С. Насибов, И. И. Червин, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, 449 [V. G. Shtamburg, V. F. Rudchenko, Sh. S. Nasibov, I. I. Chervin, R. G. Kostyanovsky, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1981, **30**, 423].
15. В. Ф. Рудченко, Р. Г. Костяновский, *Успехи химии*, 1998, **67**, 203 [V. F. Rudchenko, R. G. Kostyanovsky, *Russ. Chem. Rev.*, 1998, **67**, 179].
16. В. Ф. Рудченко, В. И. Шевченко, С. М. Игнатов, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1983, 2411 [V. F. Rudchenko, V. I. Shevchenko, S. M. Ignatov, R. G.

- Kostyanovsky, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1983, **32**, 2174].
17. В. Ф. Рудченко, В. И. Шевченко, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1986, 598 [V. F. Rudchenko, V. I. Shevchenko, R. G. Kostyanovsky, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1986, **35**, 543].
18. В. Г. Штамбург, Е. А. Клоц, А. П. Плешкова, В. И. Авраменко, С. П. Ивонин, А. В. Цыганков, Р. Г. Костяновский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003, 2132 [V. G. Shtamburg, E. A. Klots, A. P. Pleshkova, V. I. Avramenko, S. P. Ivonin, A. V. Tsygankov, R. G. Kostyanovsky, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2003, **52**, 2251].
19. В. Г. Штамбург, А. П. Плешкова, В. Н. Сердюк, С. П. Ивонин, *Журн. орган. химии*, 1999, **35**, 1578 [*Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 1999, **35**].
20. О. В. Shishkin, R. I. Zubatyuk, V. G. Shtamburg, A. V. Tsygankov, E. A. Klots, A. V. Mazepa, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, 2006, **16**, 222.
21. V. G. Shtamburg, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, S. V. Kravchenko, A. V. Tsygankov, V. V. Shtamburg, V. B. Distanov, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, 2007, **17**, 178.
22. В. Г. Штамбург, А. П. Плешкова, В. Н. Сердюк, С. П. Ивонин, *Журн. орган. химии*, 1999, **35**, 1120 [*Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, 1999, **35**].
23. V. G. Shtamburg, O. V. Shishkin, R. I. Zubatuk, S. V. Kravchenko, A. V. Tsygankov, A. V. Mazepa, E. A. Klots, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, 2006, **16**, 323.
24. V. G. Shtamburg, A. V. Tsygankov, M. V. Gerasimenko, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, A. V. Mazepa, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.*, 2011, **21**, 50.
25. O. V. Shishkin, V. G. Shtamburg, R. I. Zubatiuk, D. A. Olefir, A. V. Tsygankov, A. V. Prosyaniuk, A. V. Mazepa, R. G. Kostyanovsky, *Chirality*, 2009, **21**, 642.
26. J. Perronnet, J.-P. Demoute, *Gazzet. Chim. Ital.*, 1982, **112**, 507.
27. S. Swaminathan, B. M. Craven, *Acta Cryst.*, 1984, **B40**, 300.
28. S.-Q. Dou, B.T. Gowda, H. Paulus, A. Weiss, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 1994, **49**, 1136.
29. R. N. Brown, *Acta Crystallogr.*, 1961, **14**, 711.
30. F. Belaj, E. Nachbaur, *Monatsch. Chem.*, 1987, **118**, 1077.
31. F. Belaj, E. Nachbaur, G. Faleschini, R. Janoschek, *Heteroatom. Chem.*, 1991, **2**, 487.
32. S. A. Glover, in *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, Eds Z. Rappoport, J. F. Liebman, John Wiley and Sons, Ltd, New York, 2009, 839–923.
33. H.-B. Burgi, J. D. Dunitz, in *Structure correlation*, **2**, VCH, Weinheim, 1994, 741–784.
34. В. Г. Штамбург, О. В. Шишкин, В. В. Штамбург, Р. И. Зубатюк, А. В. Мазепа, Р. Г. Костяновский, *Химия гетероцикл. соединений*, 2013, 1282 [*Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, 2013, **49**, 1034].
35. G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 2008, **64**, 112.
36. R. J. Crawford, R. Raaph, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 2419.

Поступила в редакцию 25 февраля 2014;
после доработки — 26 мая 2014